

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 141.736

Classification internationale



1.555.251

C 22 c

Alliages de magnésium coulés sous pression. (Invention : George Stephen FOERSTER.)

Société dite : THE DOW CHEMICAL COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 29 février 1968, à 14^h 10^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 16 décembre 1968.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 4 du 24 janvier 1969.)

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 4 décembre 1967, sous le n° 687.457, au nom de M. George Stephen FOERSTER.)

La présente invention concerne des alliages de magnésium coulés sous pression, résistant au fluage, bons conducteurs de chaleur contenant de l'aluminium, du silicium et éventuellement du manganèse et du zinc, le complément étant essentiellement constitué par le magnésium.

L'alliage de magnésium désigné dans la norme américaine ASTM par AZ80C et contenant de 7,8 à 9,2 d'aluminium, au moins 0,15 % de manganèse, et de 0,2 à 0,8 % de zinc, a été utilisé pour de nombreuses applications dans la construction, par suite de ses excellentes propriétés de résistance mécanique. Cependant de tels alliages soumis pendant de longues périodes à des températures de 93-204 °C sont susceptible de subir un fluage important ce qui les détériore à la longue. Par exemple, un alliage de magnésium coulé sous pression, contenant 8,2 % en poids d'aluminium 0,16 % en poids de manganèse et 0,57 % en poids de zinc, quand on le soumet à une force de fluage de 352 kg/cm² pendant 100 heures à 177 °C présente un fluage d'environ 1,7 % et peu après subit un fluage de troisième degré puis la rupture. De telles détériorations sont partiellement dues à la conductivité relativement faible de l'alliage, ce qui a pour résultat que la partie de construction

faite en cet alliage subit en service des températures plus élevées parce que la chaleur n'est pas éliminée.

La présente invention permet de supprimer ces inconvénients à l'aide d'un nouvel alliage de magnésium coulé sous pression constitué essentiellement en % en poids de 0,2-8,5 % d'aluminium, 0,05-1,5 % de silicium et éventuellement jusqu'à 2 % de manganèse et jusqu'à 2 % de zinc, le complément étant essentiellement constitué par du magnésium. Des taux plus élevés en aluminium nécessitent une concentration plus élevée en silicium. A titre d'exemple, quand on utilise 5,5-8,5 % d'aluminium, il faut qu'il y ait au moins 0,35 % de silicium pour apporter l'amélioration désirée, tandis que pour 3-5,5 % d'aluminium, au moins 0,2 % de silicium suffit, et pour 0,2-3 % d'aluminium, il faut au moins 0,05 % de silicium.

Un alliage préféré, selon la présente invention, contient 1-7,5 % d'aluminium, 0,5-1 % de silicium, 0,1-1 % de manganèse et jusqu'à 1 % de zinc, le complément étant constitué essentiellement par du magnésium.

Comme indiqué ci-après, les alliages coulés sous pression selon la présente invention se divisent en trois groupes préférés, selon la teneur en aluminium exprimée en % en poids.

Aluminium	Silice		Manganèse		Zinc	
	Intervalle large	Intervalle préféré	Intervalle large	Intervalle préféré	Intervalle large	Intervalle préféré
5,5-8,5	0,35-1,5	0,5-1,0	0-0,5	0,1-0,3	0-2	0-1
3,0-5,5	0,2-1,5	0,5-1,0	0-1,0	0,2-0,5	0-2	0-1
0,2-3,0	0,05-1,5	0,5-1,0	0-2	0,2-1,0	0-2	0-0,5

On a découvert d'une façon surprenante que les alliages coulés sous pression, selon la présente

invention, possèdent une combinaison unique de propriétés mécaniques et thermiques, inconnues

jusqu'ici dans la technique de la métallurgie. Ceci est apparemment dû en partie à la dispersion fine du siliciure de magnésium, Mg_2Si , dans la matrice de magnésium obtenue par le couplage sous pression, c'est-à-dire par solidification rapide de l'alliage fondu.

On peut utiliser selon la présente invention des techniques classiques de fusion, de préparation d'alliages et de moulage sous pression telles que pratiquées couramment en utilisant comme métal de base et comme métaux d'alliage des métaux contenant les quantités normales et les types normaux d'impuretés.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples non limitatifs suivants :

Exemples 1 à 19. — On prépare de façon habituelle divers alliages de magnésium coulés dans un

creuset ou dans une machine à couler sous pression et on coule à une température de 650-815 °C dans un châssis à panneaux ayant 10,2 cm de large, 17,7 cm de long et 2,5 cm de haut et contenant un bossage central de 12,7 cm de long et de 0,5 cm de large et de haut. On prélève des éprouvettes des deux côtés du bossage central et on contrôle la ductilité en déterminant l'allongement % (A %); les propriétés de résistance mécanique en déterminant la résistance à la traction (R) et la limite élastique (E) exprimées en kg/cm²; la conductivité thermique en déterminant le constant de conductivité électrique (K-mhos/cm³) et la résistance au fluage en déterminant le % de fluage (fluage %) après 100 heures à 277 °C sous une tension de 352 kg/cm². Les résultats figurent sur le tableau I ci-après.

TABLEAU I

Exemple numéro	Composition *				A	E	R	Fluage	K **
	Al	Si	Mn	Zn					
	%	%	%	%	%			%	
Éprouvette de comparaison (A).	8,2	—	0,16	0,57	2,5	1 510	2 110	1,7	7,3
Éprouvette de comparaison (B)..	9,6	0,69	0,14	0,49	1,0	1 690	2 250	1,5	6,4
Éprouvette de comparaison (C)	8,6	0,13	0,17	0,54	2,4	1 620	2 250	1,9	7,1
Éprouvette de comparaison (D)..	8,8	0,26	0,17	0,53	0,6	1 620	1 970	1,9	6,8
1.....	8,3	1,00	0,11	0,54	0,5	1 613	1 949	0,90	6,6
2.....	8,2	0,84	0,12	0,53	1,5	1 578	2 138	0,70	6,9
3.....	8,0	0,42	0,13	0,54	1,9	1 466	2 124	0,80	7,4
4.....	8,0	0,76	0,16	0,44	1,4	1 501	2 117	0,83	6,7
5.....	6,0	0,72	0,26	0,48	3,1	1 382	2 054	0,92	7,9
6.....	5,9	1,10	0,26	0,42	2,8	1 501	2 068	0,88	7,7
7.....	4,2	0,93	0,24	—	4,4	1 522	2 160	0,32	9,0
8.....	4,1	0,52	0,39	—	7,5	1 326	2 327	0,54	9,4
9.....	3,8	1,22	0,27	—	3,0	1 466	2 012	0,30	8,4
10.....	2,0	1,0	0,20	—	4,6	1 256	1 991	0,08	11,8
11.....	2,0	1,0	0,40	—	2,4	1 120	1 634	0,07	11,6
12.....	1,8	0,35	0,44	—	10,2	1 141	2 187	0,09	12,5
13.....	1,8	0,74	0,31	—	7,4	1 298	2 264	0,09	12,0
14.....	1,8	1,12	0,39	—	8,6	1 340	2 446	0,05	11,6
15.....	1,1	0,50	0,68	—	6,9	1 057	1 942	0,05	14,6
16.....	1,1	0,76	0,42	—	4,4	1 085	1 830	0,03	14,2
17.....	1,1	1,02	0,48	—	5,0	1 249	2 061	0,05	13,8
18.....	1,0	1,0	0,25	—	3,0	1 183	1 823	0,04	14,2
19.....	1,0	1,0	0,50	—	5,1	1 200	2 103	0,06	14,1

* Le complément étant constitué essentiellement par du magnésium.
 ** K exprimé en 10⁴ mhos/cm³.

Dans le tableau I, la première éprouvette de comparaison (A) a essentiellement la même composition que l'alliage commercial désigné selon la

norme ASTM par AZ80C qui possède une résistance mécanique élevée mais une conductivité thermique, une ductilité et une résistance au fluage

relativement faibles. Trois autres éprouvettes de comparaison (B, C et D) montrant l'importance de la teneur en aluminium et en silicium en ce qui concerne la résistance au fluage améliorée. L'éprouvette de comparaison (B) tout en ayant une teneur en silicium comprise dans les limites de l'invention présente une teneur en aluminium extérieure à la gamme appropriée pour l'alliage selon l'invention. Tandis que le pourcentage en aluminium des éprouvettes de comparaison C et D est plus proche aux données de l'alliage selon l'invention, elles contiennent moins de silicium que nécessaire pour obtenir la résistance au fluage inattendue et améliorée pour ce taux d'aluminium selon la présente invention. En présentant une résistance mécanique appropriée, les éprouvettes de comparaison B, C et D possèdent une résistance au fluage relativement mauvaise.

Les alliages selon la présente invention, comme indiqué par les exemples 1-19 présentent une résistance au fluage considérablement améliorée comme le montrent le fluage % plus faible de ductilité plus élevée, comme l'indique la valeur (A %) plus élevée et une conductivité thermique améliorée comme l'indiquent les valeurs de K plus élevées, sans sacrifier la résistance mécanique (E) ou en ne diminuant que faiblement cette résistance. Les alliages se séparent également en trois groupes préférés selon la teneur en aluminium suivant

la combinaison particulière des propriétés mécaniques et thermiques désirées. Les alliages contenant 5,5-8,5 % d'aluminium (exemples 1-6) possèdent des propriétés de résistance mécanique et des propriétés thermiques égales ou supérieures tout en présentant une résistance au fluage deux ou trois fois supérieure à l'échantillon AZ80C. Les alliages ayant une teneur de 3-5,5 % d'aluminium (exemples 7-9) présentent une résistance au fluage encore meilleure ainsi qu'une ductilité et une conductivité thermique améliorées sans perdre de leur résistance mécanique ou en ne diminuant que très faiblement cette résistance. L'augmentation la plus frappante de la résistance au fluage et de la conductivité thermique est présentée par les alliages selon l'invention contenant 0,2-3 % d'aluminium (exemples 10-19). Dans ces derniers alliages, la conductivité thermique est presque le double, la résistance au fluage est plus de 40 fois supérieure et la ductilité est environ 5 fois supérieure à celles présentées par l'alliage AZ80C (éprouvettes de comparaison A et B), tandis que les propriétés de résistance mécanique de ces alliages ne diminuant que relativement faiblement.

Exemples 20-25. — On prépare de façon indépendante un autre groupe d'alliages de magnésium coulé sous pression et on les contrôle comme pour les exemples 1-19. Les résultats figurent sur le tableau II.

TABLEAU II

Exemple numéro	Composition *				A	E	R	Fluage	K **
	Al	Si	Mn	Zn					
	%	%	%	%	%			%	
Éprouvette de comparaison (E) ..	8,0	—	0,17	0,58	0,9	1 466	1 830	3,1	7,4
Éprouvette de comparaison (F) ..	6,1	—	0,35	0,49	4,0	1 347	1 984	4,6	8,1
Éprouvette de comparaison (G) ..	2,0	—	—	—	8,4	917	1 809	6,0	13,3
20	7,8	0,76	—	0,43	2,1	1 592	2 257	1,8	6,8
21	5,5	0,69	—	0,41	1,9	1 375	1 781	1,5	8,1
22	4,0	0,99	—	—	5,5	1 445	2 306	0,35	9,2
23	2,1	0,64	—	—	4,8	1 064	1 760	0,72	12,4
24	2,1	0,64	—	—	6,1	1 022	1 858	0,70	12,2
25	2,0	0,45	—	—	6,8	994	1 851	0,35	12,5

* Le complément étant constitué essentiellement par du magnésium.
 ** K exprimé en 10^6 mhos/cm².

Bien que l'on préfère l'alliage renfermant du manganèse ceci n'est pas nécessaire pour obtenir une résistance au fluage, une conductivité thermique et une ductilité améliorées pour chacun des trois taux préférés d'aluminium comme l'indique le tableau II, exemples 20-25. En outre, comme l'indiquent les éprouvettes de comparaison E, F et G,

une teneur en aluminium plus faible a un effet défavorable sur la résistance au fluage. Le fluage % va de 3,1 à 4,6 et à 6,0 quand la teneur en aluminium baisse de 8,0 à 6,1 et à 2,0. Cependant, dans le système d'alliage selon la présente invention contenant du silicium, le fait de baisser la teneur en aluminium a un effet favorable sur la résistance

[1.555.251]

— 4 —

au fluage, à mesure que baisse la teneur en aluminium, baisse également le fluage % (exemples 20-22).

Sur le tableau III ci-après figurent trois intervalles

préférés pour la teneur en aluminium avec les propriétés qui leur correspondent dans les alliages selon la présente invention.

TABEAU III

Al	Exemple N°	Propriétés comparatives
%		
5,5 à 8,5	1-6, 20, 21	Résistance mécanique la plus élevée, résistance au fluage améliorée.
3,0 à 5,5	7-9, 22	Ductilité et conductivité thermique améliorées, encore meilleure au fluage, résistance mécanique élevée.
0,2 à 3,0	10-19, 23-25	Résistance au fluage et conductivité thermique les plus élevées, ductilité améliorée, résistance mécanique modérément élevée.

RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet le produit industriel nouveau que constitue un alliage de magnésium coulé sous pression, contenant essentiellement en % en poids 0,2-8,5 % d'aluminium, 0,05-1,5 % de silicium, 0-2,0 % de manganèse et 0-2,0 % de zinc, le complément étant constitué essentiellement par le magnésium, la quantité de silicium présent est d'au moins 0,35 % pour une teneur en aluminium de 5,5-8,5 %, d'au moins 0,2 % pour une teneur en aluminium de 3,0-5,5 % et d'au moins 0,05 % pour une teneur en aluminium de 0,2-3 %; l'alliage étant caractérisé par une résistance au fluage et par une conductivité thermique améliorées. Cet alliage peut en outre présenter les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

1° L'alliage contient de 1,0-7,5 % d'aluminium

0,5-1,0 % de silicium, 0,1-1,0 de manganèse, 0-1,0 % de zinc; le complément étant constitué essentiellement par du magnésium;

2° L'alliage contient 5,5-8,5 % d'aluminium, 0,5-1,0 % de silicium, 0,1-0,3 % de manganèse, 0-1,0 % de zinc, le complément étant constitué essentiellement par du magnésium;

3° L'alliage contient 3,0-5,5 % d'aluminium, 0,5-1,0 % de silicium, 0,2-0,5 % de manganèse, 0-1,0 % de zinc, le complément étant constitué essentiellement par du magnésium;

4° L'alliage contient 0,2-3,0 % d'aluminium, 0,5-1,0 % de silicium, 0,3-1,0 % de manganèse, 0-0,5 % de zinc, le complément étant constitué essentiellement par du magnésium.

Société dite : THE DOW CHEMICAL COMPANY

Par procuration :

PATENT TRANSLATIONS

336361 ALUMINIUM ALLOY - CONTG. COPPER, MANGANESE, TITANIUM AND ZIRCONIUM, WITH CADMIUM ADDED TO IMPROVE MECHANICAL PROPERTIES

The alloy contains (in %): Cu 5.3-7.8, Mn 0.1-1.0, Ti 0.05-0.3, Zr 0.05-0.3, Cd 0.05-0.6 and Al the rest, as well as the following additions (in %): Fe up to 0.3, Si up to 0.3 and Mg up to 0.05. The material retains its properties at very low temps. At -196°C , the alloy has an U.T.S. of 62 kg/sq.mm; yield strength 51 kg/sq.mm and elongation 12%.

18.12.70 as 1601224/22-1. FRIDLYANDER I.N. ROMANOVA O.A. NEPOMNYASHCHAYA E.Z. et al. (19.5.72). Bul 14/21.4.72. Int. Cl. C 22c 21/00.

336362 MAGNESIUM BASED CAST ALLOY - CONTG RARE EARTH ELEMENT OR CERIUM TO IMPROVE CORROSION RESISTANCE

The alloy contains (in %): Al 7.5-9.0, Mn 0.15-0.5, Zn 0.2-0.8, Be 0.0003-0.002, one of the rare earth elements or cerium 0.05-0.8 and Mg the rest. Incorporation of Ce or a rare earth element increases the corrosion resistance of the alloy. On heating to 435°C for 20 hrs. the alloy increases its weight due to oxidation, by 10^{-5} , it emits $8.0 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$ of H_2 on immersion in 5% NaCl for 96 hrs, its mechanical strength is 21.0-22.6 kg/mm², its relative elongation is 6.8-9.2% and Brinell hardness 65-68 kg/mm².

16.3.70 as 1417688/22-1. MIKHEEVA E.N. BELOUSOV N.N. SARAFANOVA M.N. et al. (19.5.72). Bul 14/21.4.72. Int. Cl. C 22c 23/00.

336364 IRON-SILICON-VANADIUM ALLOY PRODN. - BY EXTRACTING VANADIUM FROM SILICAEUS ORE

Melting a siliceous vanadium ore in the presence of 20-100% of a Fe-P-V alloy which is a by-product of electrothermal melting of phosphorites and contains 4-6% vanadium, increases the degree of extraction of V directly from ore. In an example, 18.5g of vanadium ore (8.9% V_2O_5 and 75% SiO_2), 10 g of the Fe-P-V alloy (65% Fe, 26% P and 6.05% V) and 7.5g coke, are heated to 1500°C , at 0.5 mm Hg, for 3 hrs. This yields a Fe-Si-V alloy (43% Fe, 43% Si, 9.6% V and 0.18% P), while the phosphorus is distilled off and condensed in a separate phase. The Fe-Si-V alloy can be used for reducing and alloying various steels.

21.10.70 as 1489396/22-1. KUNAEV A.M. SUKHARNIKOV YU.I. POBORTSEV M.E. et al. Metallurgy and Enrichment Inst. Acad. Sci. Kazakh SSR. (19.5.72). Bul 14/21.4.72. Int. Cl. C 33/00.

336365 STEEL DEOXIDATION ALLOY - CONTG. SILICA, CHROMIUM AND ALUMINIUM

Use of a Si-Cr-Al alloy contg. (in wt. %): Si 20-30, Cr 30-40, Al 2-8 and Fe the rest as the reducer for chrome steels, ensures optimal distribution of Al and Si throughout the bulk with consequent improvement in quality, minimises the losses of the elements, reduces the time required for melting by 15-25 min and cuts down the rejects caused by longitudinal cracking by 9%.

28.8.70 as 1473020/22-2. POGOSOV G.I. MELNIKOV V.V. MALAKHOV E.V. et al. S. Orzhonikidze Machine Building Works. (19.5.72). Bul 14/21.4.72. Int. Cl. C 22c 35/00.

336366 STEEL FOR MFR. OF WHEELS - WITH INCREASED MANGANESE CONTENT TO IMPROVE ITS CONTACT STRENGTH AND FATIGUE RESISTANCE

The steel contains (in %): C 0.25-0.40, Si 0.25-0.45, Mn 1.5-2.0, Cr 2.2-3.0, V 0.1-0.25, S up to 0.035, P up to 0.035 and Fe the rest. After heat hardening to the depth of 45 mm the breaking strength of the steel is up to 130 kg/mm², relative elongation > 15%, relative contraction > 30%, impact strength at $+20^{\circ}\text{C}$ 7 kg/cm² and at -20°C , 4 kg/cm².

21.1.70 as 1394171/22-1. UZLOV I.G. LARIN T.V. LAVRENKO S.I. et al. Ferrous Metallurgy Inst. (19.5.72). Bul 14/21.4.72. Int. Cl. C 22c 39/00.

336367 STRUCTURAL STEEL - CONTG. CERIUM HAS IMPROVED MECHANICAL PROPERTIES

The steel contains (in %): C 0.08-0.25, Mn 0.7-2.0, Si 0.4-1.0, N 0.008-0.05, V 0.01-0.25, Nb 0.005-0.1, Ce 0.005-0.2, S up to 0.035, P up to 0.035 and Fe the rest. Addition of cerium increases its strength parameters by 10-20 kg/mm².

11.8.69 as 1356970/22-1. LITVINENKO D.A. RUDCHENKO A.V. MELNIKOV N.P. et al. I.P. Bardin Ferrous Metallurgy Res. Inst. "Proektalkonstruksiya" Res. Inst. and Orsk-Khalilovsk Metallurgical Combine. (19.5.72). Bul 14/21.4.72. Int. Cl. C 22c 39/00.

336368 STEEL - SUITABLE FOR FORGED, WELDED DISCS OF STEAM TURBINES

Steel having good plasticity, forgeability and impact strength consists of (in %): 0.2-0.3C, 0.4-0.7 Mn, 0.17-0.37 Si, 1.7-2.0 Cr, 1.2-1.6 Ni, 0.51-0.65 Mo, 0.01-0.1V, 0.02-0.05 Ce, up to 0.018S, up to 0.015P, balance Fe. The steel normalised from 900°C , tempered at 640°C has an U.T.S. 87 kg/mm², yield strength 76 kg/mm², elongation 19.3%, reduction 69% and impact strength at 20°C 17 kg/cm².

5.2.71 as 1619233/22-1. ASTAFEV A.A. BORISOV I.A. SHEIKO V.S. et al. Machine Constr. Tech. Res. Inst. (19.5.72). Bul 14/21.4.72. Int. Cl. C 22c 39/00.

336369 CONCRETE REINFORCEMENT STEEL - CONTG. VANADIUM, MANGANESE HAS INCREASED STRESS CORROSION RESISTANCE

Reinforcement steel for concrete articles prodn. having improved mech. properties and stress corrosion resistance consists of (in %): 0.17-0.25C, 1.0-1.5 Mn, 2.0-2.5 Si, 0.06-0.12V, up to 0.04 each of S and P, up to 0.3 each of Cr, Ni and Cu balance Fe. The steel rod of 10 mm dia. has an U.T.S. of 73.6 kg/mm² and yield strength of 56.4 kg/mm². When tested for corrosion resistance, the steel subjected to a stress of $0.75\sigma_u$ in boiling nitrate soln. develops cracks only after 30-40 hours.

4.10.69 as 1366023/22-1. STARODUBOV K.F. KALMYKOV V.V. ROVENSKEYA T.V. et al. Ferrous Metallurgy Inst & Krirovog Lenin Metallurgical Works. (19.5.72). Bul 14/21.4.72. Int. Cl. C 22c 39/00.

336370 WEAR RESISTANT STEEL - WITH MANGANESE AND SILICON ADDED AND CHROMIUM CONTENT REDUCED TO IMPROVE PROPERTIES

The steel contains (in %): C 0.7-4.0, Cr 0.7-1.3, V 2.0-13.0, Mn 2.2-4.0, Si 2.2-4.0 and Fe the rest. After heating to $850-870^{\circ}\text{C}$, quenching in oil and annealing at $180-200^{\circ}\text{C}$, the steel exhibits the hardness of 59-62 HRC, bending strength of 280-300 kg/mm², and impact strength of 5-7 kg/cm². The material is dimensionally stable to within 0.01%.

19.10.70 as 1484133/22-1. MOISEEV V.F. ARANOVICH A.O. FEDOSIENKO S.S. Moscow Machine Tools Inst. (19.5.72). Bul 14/21.4.72. Int. Cl. C 22c 39/50.

336371 ELECTROLYTIC EXTRACTION OF MAGNESIUM FROM MELTS AT TEMPERATURES AT WHICH SOLID METAL DEPOSITS ON THE CATHODE

The process is conducted at a temp. of $< 650^{\circ}\text{C}$ (instead of the usual 700°C) chosen so, as to fall at ab. $20-30^{\circ}\text{C}$ above the m. pt. of the electrolyte. This yields deposits of solid Mg (instead of the molten metal) at the cathode, thus drastically reducing its contamination and the consumption of electricity. In an example, a mixture of anh. salts contg. (in %): NaCl 40-50, KCl 10-60, BaCl_2 10-40, and MgCl_2 10, is introduced into the electrolyser, followed with the anodic melt of magnesial waste contg. 25-35% Zn and 20-30% Cu. The mixture is then heated to $550-620^{\circ}\text{C}$ and electrolysed, whereupon crystalline Mg deposits on the cathode.

9.6.70 as 1454960/22-1. GOPIENKO V.G. MUZHZHAYEV K.D. LEBEDEV O.A. Aluminium, Magnesium and Electrode Industry Res. & Des. Inst. (19.5.72). Bul 14/21.4.72. Int. Cl. C 22d 3/08, C 22b 7/00.

THIS PAGE BLANK (USPTO)